

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—130114

⑤ Int. Cl.³
C 01 B 33/02

識別記号

庁内整理番号
7310—4G

④ 公開 昭和58年(1983)8月3日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ケイ素の精製方法

① 特 願 昭58—5406

② 出 願 昭58(1983)1月18日

優先権主張 ③ 1982年1月18日 ④ 西ドイツ
(DE) ⑤ P 3201312.4⑦ 発 明 者 ウエルネリ・グメーリング
ドイツ連邦共和国フーフシュラ
ーク・ウアギンゲル・ストラ
ーセ17

⑧ 発 明 者 ゲオルク・クロイツベルゲル

ドイツ連邦共和国ノイエツテ
ィング・ルートウイツヒストラー
セ56① 出 願 人 エス・カー・ウエー・トロスト
ベルク・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国トロストベル
ク・ドクトルーアルペルーフラ
ンクストラーセ32

⑨ 代 理 人 弁理士 江崎光好 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ケイ素の精製方法

2. 特許請求の範囲

1. アルカリ金属酸化物および／またはアルカリ金属酸化物を含有する溶融スラグを用いて粗製ケイ素を処理することによりケイ素を精製する方法において、粉砕された形態の粗製ケイ素を溶融の前にスラグまたはスラグ成分と混合することを特徴とする、上記ケイ素の精製方法。

2. 粉砕された粗製ケイ素を、同様に粉砕されたスラグまたはスラグを形成する成分と混合しそして溶解せしめるかまたは粉砕されたスラグまたはスラグ形成成分の一部と混合しそしてこの混合物を溶融したスラグの残りの部分に添加する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 粉砕された粗製ケイ素をスラグまたはスラグ形成成分の約半分と混合し、そして溶融されたスラグの残りの半分に加える特許請求の

範囲第2項に記載の方法。

4. スラグ形成成分としてアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属の酸化物、炭酸塩および／または水酸化物を使用する特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の方法。

5. 融剤の存在下に行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の方法。

6. 融剤としてフッ化マグネシウムまたはフッ化カルシウムを使用する特許請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 希釈剤の存在下に操作する特許請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の方法。

8. アルカリ土類金属酸化物のための希釈剤として酸化ケイ素を、そしてアルカリ金属酸化物のための希釈剤として酸化アルミニウムおよび／または二酸化ケイ素を使用する特許請求の範囲第7項に記載の方法。

9. スラグがアルカリ金属酸化物および／また

はアルカリ土類金属酸化物20ないし100重量%、融剤0ないし40重量%および希釈剤0ないし80重量%からなる特許請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の方法。

10. アルカリ土類金属酸化物が酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび／または酸化バリウムである特許請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の方法。
11. アルカリ金属酸化物が酸化リチウム、酸化ナトリウムおよび／または酸化カリウムである特許請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の方法。
12. 粉砕された粗製ケイ素の粒度が10 μ mないし1mm、好ましくは40 μ mないし100 μ mである特許請求の範囲第1項～第11項のいずれかに記載の方法。
13. 粉砕されたスラグまたはスラグ形成成分が粉砕された粗製ケイ素と同じ粒度分布を有する特許請求の範囲第1項～第12項のいずれかに記載の方法。

種の不純物を除去することは不可能である。

ドイツ特許第1,022,806号明細書およびドイツ特許出願公開第2,704,175号明細書には、例えばケイ酸塩溶融物を用いるような、スラグ処理を用いて精製を行なう方法が記載されている。しかしながら、これらの方法においては、精製効果は、元素カルシウムおよびアルミニウムに限定される。

酸処理およびスラグ処理の組合せを用いた場合においても、太陽電池を製造するのに適したケイ素を得ることは不可能である。例えば、ドイツ特許出願公開第2,729,464号明細書によれば、粗製ケイ素は、酸処理の前に抽出溶融物と接触せしめられるが、それにもかかわらずこのようにして、例えば元素ホウ素またはリンを除去することは不可能である。

その浄化作用がすべての望ましくない異物に及ぶような方法もまた知られているが、それらはあまりにも複雑でありかつあまりにも不経済であるかあるいはそれらの方法は、所望の精製

14. 1,400ないし1,600℃の温度において溶融する特許請求の範囲第1項～第13項のいずれかに記載の方法。

15. 粗製ケイ素／アルカリ土類金属酸化物の重量比が1:0.2ないし4、好ましくは1:0.3ないし3である特許請求の範囲第1項～第14項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ケイ素、特に太陽電池級のケイ素を製造するためのケイ素の精製方法に関する。

エネルギー源としての太陽電池の次第に増大する重要性のゆえに、近時、少くとも95%の純度を有する工業用ケイ素、いわゆる粗製ケイ素を太陽電池の製造に適するように精製せんとする試みに事欠かない。

スイス国特許第567,435号および米国特許第2,972,521号各明細書によれば、粗製ケイ素を精製するための剤として酸または酸の混合物が使用される。しかしながら、これらを使用して例えばホウ素またはリンのようなある

度をもたらしえない。例えば、ドイツ特許出願公開第2,933,164号明細書においては、抽出溶融法に続いて酸処理および真空処理が行なわれる多段階法が記載されているが、2回目の溶融および凝固の後においても、ホウ素に関しては僅かなせして決して十分ではない精製効果しか達成され得ない。

ドイツ特許出願公開第2,944,975号明細書に記載された、ケイ素が溶融状態において炭酸バリウムと反応せしめられるという方法は、ホウ素に関しては十分な精製度をもたすが、十分な精製度を得るためには、極めて高い温度を必要とし、そして例えば、酸素のような酸化ガスまたは水蒸気を吹込むことが更に必要なので、この方法は、労働費および経費が非常に大となる。

従つて、本発明の課題は、上記の欠点を有せず、しかも多大の労力を要せず簡単かつ経済的なやり方で、太陽電池の製造に必要な純度、特にまたホウ素に関する純度を有するケイ素を

得ることができるような、ケイ素の精製方法を提供することである。この課題は、本発明によつて解決される。

本発明の対象は、アルカリ土類金属酸化物および／またはアルカリ金属酸化物を含有する熔融スラグを用いて粗製ケイ素を処理することによつてケイ素を精製する方法であつて、その方法は、粉碎された形の粗製ケイ素を熔融前に上記スラグまたはスラグ成分と混合することを特徴とする。

この方法は、粉碎された粗製ケイ素を同様に粉碎されたスラグおよび／またはスラグ形成成分の全量と強力に混合し、そして次にこの混合物を熔融するかまたは粗製ケイ素を粉碎されたスラグまたはスラグ形成成分の一部のみと混合しそしてこの混合物をスラグの残りの熔融された部分に加えることによつて実施されうる。一つの好ましい実施態様においては、粉碎された粗製ケイ素をスラグまたはスラグ形成成分の約半分と混合し、そして次にこの混合物を残りの

熔融された半分に徐々に添加する。

スラグ形成成分としては、酸化物の代りに、使用条件下に酸化物に変換されうる化合物、例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩または水酸化物のような、二酸化炭素または水の分離によつて酸化物に変換される化合物もまた使用されうる。2種またはそれ以上のアルカリ金属-および／またはアルカリ金属^{土類}化合物の混合物もまた使用されうる。

アルカリ土類金属化合物としては、特に酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウムおよび／または酸化バリウムが使用され、あるいはこれらの酸化物に導かれる炭酸塩および／または水酸化物もまた使用される。そしてアルカリ金属化合物としては、酸化リチウム、酸化ナトリウムおよび／または酸化カリウムが使用され、あるいは対応する炭酸塩および／または水酸化物もまた使用される。

好ましくは、適当な融剤、例えばフッ化マグネシウムおよび／またはフッ化カルシウムの存

在下に、そして／または希釈剤の存在下に操作される。アルカリ土類金属のための希釈剤としては、例えば二酸化ケイ素が、アルカリ金属酸化物のための希釈剤としては、例えば酸化アルミニウムまたは／および二酸化ケイ素が適当である。スラグは、好ましくは、アルカリ金属-および／またはアルカリ土類金属酸化物20ないし100重量%、融剤0ないし40重量%および希釈剤0ないし80重量%からなる。

粉碎された粗製ケイ素の粒度は、好ましくは10 μ mないし1mm、好ましくは40 μ mないし100 μ mである。粗製ケイ素金属の粉碎は、例えば遠心ガールミルまたは向流ジェットミルにおいて行なわれる(約10ないし100 μ mの粒度)か、または粉碎機によつて行なわれる(粒度 \leq 1mm)。粉碎されたスラグまたはスラグ形成成分は、好ましくは粉碎された粗製ケイ素と同じ粒度分布を有する。それ故、粗製ケイ素およびスラグまたはスラグ形成成分の粉碎を一緒に行なうこともできる。

熔融は、例えば電気抵抗炉または誘導炉のような、それに適した通常の炉で行なわれうる。その際、熔融温度は、大抵1400ないし1600℃、特に約1500℃である。

粗製ケイ素対スラグの量比は、スラグの種類および組成に依存する。粗製ケイ素／アルカリ土類金属-またはアルカリ金属酸化物の量比は、好ましくは1:0.2ないし4そして特に1:0.3ないし3である。

すべての固体の成分が完全に熔融された後に、ケイ素熔融物は、流出されまたは注ぎ出される。より長い滞留時間は、一般に必要でない。しかしながら、ケイ素の特に高い純度を得るためには、本発明による方法に、例えばドイツ特許出願公開第2933164号明細書に記載されているような、公知の酸処理および／又は真空処理を続行することが有利であろう。

驚くべきことには、本発明による方法を用いることにより、公知のスラグ処理の方法によつて得られるケイ素よりもはるかに高い純度を有

するケイ素が得られる。特に、粗製ケイ素のホウ素含量は、約40 ppmから約3ないし4 ppmまでに低下されうる。それ故、本発明による方法を用いることにより、その純度の点で太陽電池の製造に極めて適したケイ素を簡単にしかし経済的な方法で得ることができる。

以下の例は、それに限定されることなく本発明をより詳細に説明するものである。

例1

通常の組成の粗製ケイ素20 kgを40 μ mの平均粒度になるまで粉碎し、酸化マグネシウム41重量%、二酸化ケイ素41重量%およびフッ化カルシウム18重量%からなるスラグ55 kgと強力に混合し、そしてすでに溶解されているスラグ更に55 kgに徐々に添加する。続いての酸精製の後、下記の純度が確認された：

鉄	0.003重量%
アルミニウム	0.0015重量%
カルシウム	≤ 0.01 重量%
ホウ素	3 ppm

アルミニウム	< 0.01重量%
カルシウム	< 0.01重量%
ホウ素	1 ppm

比較例

例1ないし3において使用された粗製ケイ素を、公知の方法に従つて、すでに溶解されているスラグに添加した場合には、続いての酸処理の後、下記の純度を有する生成物が得られる：

鉄	0.01重量%
アルミニウム	0.02重量%
カルシウム	0.01重量%
ホウ素	36 ppm

例2

通常の組成の粗製ケイ素10 kgを $\leq 1 \mu$ mの平均粒度になるまで粉碎し、水酸化バリウム41重量%、二酸化ケイ素41重量%およびフッ化カルシウム18重量%からなるスラグ275 kgと強力に混合し、そしてすでに溶解されているスラグ更に275 kgに徐々に添加する。続いての酸精製の後、下記の純度が確認された：

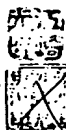
アルミニウム	< 0.01重量%
カルシウム	< 0.01重量%
ホウ素	2 ppm

例3

通常の組成の粗製ケイ素10 kgを40 μ mの平均粒度になるまで粉碎し、水酸化ナトリウム50重量%および二酸化ケイ素50重量%からなるスラグ2.8 kgと強力に混合し、そしてすでに溶解されているスラグ更に2.8 kgに徐々に添加する。続いての酸精製の後、下記の純度が確認された：

鉄	< 0.02重量%
---	-----------

代理人 江崎光好
代理人 江崎光史



NSMC-R653-US

Japanese Unexamined Patent Publication (Kokai)
No. 58-130114

Publication Date: August 3, 1983

Title of the Invention:

PURIFICATION METHOD OF SILICON

Claims:

1. A purification method of silicon by treating crude silicon by using a molten slag containing an alkaline earth metal oxide and/or an alkali metal oxide, characterized in that crude silicon in a pulverized form is mixed with a slag or slag components before melting.

2. A purification method of silicon according to claim 1, wherein pulverized crude silicon is mixed with a slag or slag forming components similarly pulverized, and is then molten, or is mixed with the slag or a part of the pulverized slag-forming components and the resulting mixture is added to the remaining part of the molten slag.

3. A purification method of silicon according to claim 2, wherein pulverized crude silicon is mixed with about a half of the slag or slag forming components and the mixture is added to the remaining half of molten slag.

4. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 3, wherein an oxide, carbonate or hydroxide of an alkali metal and/or an alkaline earth metal is used as the slag forming component.

5. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 4, which is carried out in the presence of a melting agent.

6. A purification method of silicon according to claim 5, wherein magnesium fluoride or calcium fluoride is used as said melting agent.

7. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 6, which is carried out in the presence of a diluting agent.

8. A purification method of silicon according to claim 7, wherein silicon oxide is used as a diluting agent for the alkaline earth metal oxide and aluminum oxide and/or silicon dioxide is used as a diluting agent for the alkali metal oxide.

9. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 8, wherein the slag consists of 20 to 100wt% of the alkali metal oxide and/or the alkaline earth metal oxide, 0 to 40wt% of the melting agent and 0 to 80wt% of the diluting agent.

10. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 9, wherein the alkaline earth metal oxide is magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide and/or barium oxide.

11. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 9, wherein the alkali metal oxide is lithium oxide, sodium oxide and/or potassium oxide.

12. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 11, wherein a grain size of crude silicon pulverized is 10 μm to 1 mm, preferably 10 μm to 100 μm .

13. A purification method of silicon according to any of claims 1 through 12, wherein the slag or pulverized slag forming components have the same grain size as the pulverized crude silicon.

14. A purification method of silicon according to any one of claims 1 through 13, which is melted at the temperature of 1400 to 1600C°.

15. A purification method of silicon according to any one of claims 1 through 14, wherein weight ratio of the crude silicon to the alkaline earth metal oxide or the alkaline metal oxide is 1:0.2 to 4, preferably 1:0.3 to 3.